

水酸化物溶融塩を用いた新しいペロブスカイト型超伝導物質の創製

著者	今井 良宗
号	50
学位授与番号	3566
URL	http://hdl.handle.net/10097/37234

氏 名	いまい よしのり
授 与 学 位	今 井 良 宗 博士（工学）
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	水酸化物溶融塩を用いた新しいペロブスカイト型超伝導物質 の創製
指 導 教 員	東北大学教授 小池 洋二
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 梶谷 剛 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学助教授 加藤 雅恒

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

これまで、高温高压下において新超伝導物質を探索する研究が盛んに行われ、大きな成果を上げてきた。本研究では、結晶構造が一般に温度と圧力に依存していることに注目し、低温常圧領域では高温高压領域と同様、通常の高圧常圧領域とは異なる結晶構造をとる場合があり、新物質が潜んでいる可能性が高いのではないかと考えた。しかし、低温での物質合成においては、熱エネルギーによる原子の長距離拡散が期待できないので、ソフト化学的な特殊な合成法を利用する必要がある。本研究では、水酸化物溶融塩を用いて合成を行う。水酸化物溶融塩は、殆どの金属酸化物を溶解させることと強い酸化力を持っていることが大きな特徴である。前者の性質は、水酸化物溶融塩が優れた溶媒であることを示しており、本研究では電気化学法の溶媒としてこれを用いる。また、後者の性質は、水酸化物溶融塩それ自身が強い酸化力を持っていることから、高価数の金属酸化物の合成に有効であることを示唆している。以上をまとめると、本研究は低温合成を指針として、水酸化物溶融塩を用いたソフト化学的な手法により、新物質特に新超伝導物質を創製することを大きな目的とする。具体的に合成を行ったのは、① $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BiO}_3$ 系と② $\text{T}^{\prime}\text{-La}_2\text{CuO}_4$ 系である。いずれも高温高压下や高温常圧下では作製困難な物質である。

まず、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BiO}_3$ 系の背景及び目的について説明する。 BaBiO_3 においては、 Ba-O 面よりも Bi-O 面の方が大きいというミスマッチのために、室温以下では BiO_6 八面体が傾いている。 Ba^{2+} の一部を K^+ で置換した $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ では、 x の増加と共に Bi の形式価数が増加し、 Bi-O 面が縮小するために、ミスマッチが緩和される。 $x \sim 0.37$ で八面体の傾きが消失すると同時に、超伝導が出現する ($T_c^{\text{max}} \sim 30\text{K}$)。この系では、 Ba^{2+} の一部をより大きな Cs^+ で置換した $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BiO}_3$ の合成を目的とした。 Cs^+ のイオン半径は K^+ に比べて非常に大きいことから、 Cs^+ で置換した場合には、 K^+ で置換した場合よりも少ない置換量で

のミスマッチ解消が予想され、フェルミ準位での電子密度の増加から 30K よりも高い超伝導転移温度が期待される。

次に、 T' - La_2CuO_4 系の背景及び目的について説明する。 T' 構造を有する $\text{La}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_4$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Lu}$) 薄膜で超伝導が発現することが最近報告された。この組成式どおりであるとする、キャリアドーピングなしで超伝導が出現しており、大きな注目を集めている。しかし、薄膜であるために測定できる物性が限られており、その起源は明らかになってはいない。本研究では、薄膜でも作製することのできない T' - La_2CuO_4 のバルク試料を合成し、“ノンドープ型超伝導”の起源に関する知見を得ることを目的とする。

第2章 実験方法

$\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BiO}_3$ 系は、水酸化物熔融塩を用いた沈殿法により多結晶試料を、電気化学法により単結晶試料を作製した。熔融塩には CsOH を用い、試料作製温度は 270°C で行った。 T' - La_2CuO_4 系は、 KOH と NaOH を熔融塩を用いた沈殿法を用いて行った。試料作製温度は、 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ で行った。

粉末 X 線回折により、相の同定および格子定数の決定を行った。また、組成分析は ICP により行った。超伝導特性を決定するために、SQUID を用いて磁化率の温度依存性を測定した。

第3章 実験結果及び考察 I：ホールドーピング型 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BiO}_3$ の合成と超伝導の探索

CsOH を熔融塩として 270°C という低温で電気化学法により合成を行ったところ、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ 単結晶の合成に成功した。また、 $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ が、 $T_c \sim 25\text{K}$ の新超伝導物質であることを発見した。 $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ の磁化率の温度依存性を図 1 に示す。この 25K という T_c は、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ の $T_c \sim 30\text{K}$ と比べると低い。単純なバンド描像から考えると、フェルミ準位の電子状態密度は $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ の方が高いことが予想され、30K を超える T_c が期

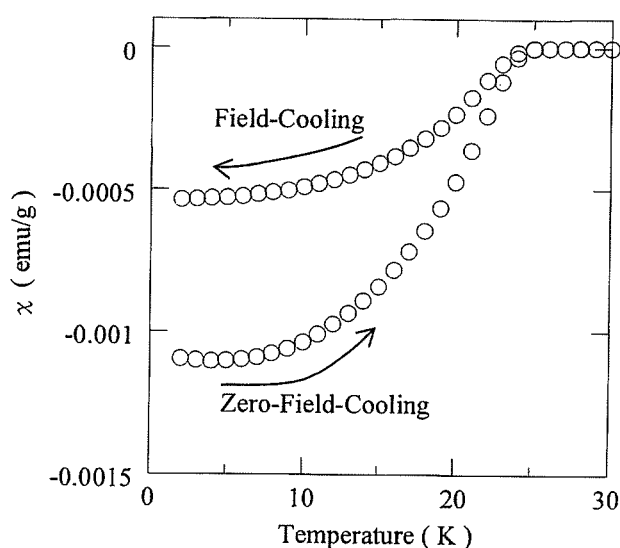


図 1. $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ の磁化率の温度依存性。

待されたが、実際には相反する結果が得られた。その原因は、 $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ の格子定数が大きすぎるため、 $\text{Bi}6s$ 軌道と $\text{O}2p$ 軌道の混成が不十分でフェルミ準位における電子状態密度が予想よりも大きくならなかったためと考えた。

第4章 実験結果及び考察 II : $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ のバルク試料の合成と超伝導の探索

図 2 に様々な方法で作製した La_2CuO_4 の粉末 X 線回折像を示す。通常の固相反応法を用いて高温(約 1000°C)で La_2CuO_4 を作製すると、 CuO_6 八面体を有する T/O 構造をとる。また、水酸化物溶融塩(KOH と NaOH の混合溶融塩)を用いて空气中で 350°C という低温で合成を行った試料は、室温付近でも T 構造をとる。これは、水酸化物溶融塩が強い酸化力を持っているために、過剰酸素が混入し、ホールドープされた $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ が合成されたためと考えられる。

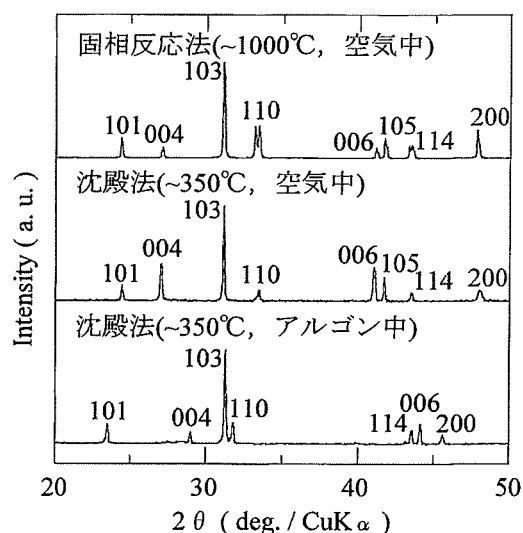


図 2. 様々な方法で作製した La_2CuO_4 の粉末 X 線回折像。

水酸化物溶融塩(KOH と NaOH の混合溶融塩)を用いてアルゴン気流下で 350°C という低温で合成を行

ったところ、所謂 T' 構造(Nd_2CuO_4 と同じ構造)を持つ La_2CuO_4 のバルク試料の合成に世界で初めて成功した。しかしながら、 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ で超伝導を確認するには至っていない。超伝導が確認できない原因は、バルク試料であるために不純物酸素の除去が難しいためと結論している。

$\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ が得られた要因は次のように考えられる。通常の固相反応法を用いて作製した La_2CuO_4 は、 CuO_6 八面体を有する T/O 構造をとる。T/O 構造の構造相転移温度 T_{d1} は $250\text{--}350^\circ\text{C}$ である。高温では、 La-O 面と Cu-O 面の大きさはほぼ等しいが、温度の低下に伴いイオン結合的な La-O の方が共有結合的な Cu-O よりも縮みやすく、サイズのミスマッチが生ずる。それを解消するため、 CuO_6 八面体は傾き、O 構造となる。一方、 La をイオン半径の小さな Ln で置換した場合には、約 1000°C の高温でさえもミスマッチが存在する。この場合には、頂点酸素が Ln-O 面から上下にシフトし、 $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}(\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-})$ のクーロン反発により、 Ln-O 面が拡大することで、ミスマッチを解消する。このとき、 Cu は平面 4 配位で、 T' 構造になる。すなわち、ミスマッチの解消法としては O 構造になるか、 T' 構造となるかがあるわけだが、結晶を組む合成時には、歪んだ O 構造よりも T' 構造をとると仮定すると、 T_{d1} 以下の低温で合成を

行った結果、 $T'-La_2CuO_4$ が作製可能であったと考えた。

第5章 総括

本研究では、高温高压下または高温常圧下では作製することのできない $Ba_{1-x}Cs_xBiO_3$ および $T'-La_2CuO_4$ の合成に世界で初めて成功した。また、 $Ba_{0.74}Cs_{0.19}K_{0.07}BiO_3$ が $T_c \sim 25K$ の超伝導物質であることを発見した。これらの系に共通する点は、低温で存在する特異な結晶構造にある。本研究で合成を行った温度領域(270-400°C)では、 $Ba_{1-x}Cs_xBiO_3$ の場合には Ba-O 面よりも Bi-O 面の方が大きいというミスマッチが存在し、 $T'-La_2CuO_4$ の場合にはブロック層よりも CuO_2 面の方が大きいというミスマッチが存在している。この大きなミスマッチを解消するために、高温では得ることのできない物質が合成できたと結論した。よって、本研究で確立した、低温合成を指針とした水酸化物熔融塩を用いたソフト化学的な合成手法による新物質探索は、高压合成と同様、機能性酸化物の有力な新物質探索方法であるといえる。

論文審査結果の要旨

本論文は、新物質、特に、新超伝導物質の創製を目的とした研究である。これまで、高温高压下において新超伝導物質を探索する研究が盛んに行われ、大きな成果を上げてきた。著者は、結晶構造が一般に温度と圧力に依存していることに注目し、低温常圧領域では高温高压領域と同様、通常の高圧領域とは異なる結晶構造をとる場合があると考えた。水酸化物溶融塩を用いることによって、通常の方法では困難な低温常圧領域での新超伝導物質の創製を目指した。その結果、高温領域では得ることができない $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ と T' 構造 (Nd_2CuO_4 と同じ構造) を有する La_2CuO_4 ($\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$) の合成に世界で初めて成功し、さらに、超伝導転移温度 $T_c \sim 25\text{K}$ の新超伝導物質 $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ を発見した。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全編 6 章からなる。

第 1 章は、序論であり、研究の背景と目的を述べている。

第 2 章は、試料の作製方法とその試料評価方法を述べている。

第 3 章は、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ の試料作製と超伝導特性に関する実験結果とその結果に対する考察について記述している。 CsOH を溶融塩として 270°C という低温で合成を行ったところ、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ の合成に成功し、 $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ が $T_c \sim 25\text{K}$ の新超伝導物質であることを発見した。この T_c は、同じ構造を持つ超伝導体 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ の $T_c \sim 30\text{K}$ と比べると低い。単純なバンド描像から考えると、フェルミ面の電子状態密度は $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ の方が高いことが予想され、 30K を超える T_c が期待されたが、実際には相反する結果が得られた。その原因は、 $\text{Ba}_{0.74}\text{Cs}_{0.19}\text{K}_{0.07}\text{BiO}_3$ の格子定数が大きすぎるためと結論している。

第 4 章は、 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ の試料作製と超伝導特性結果に関する実験結果とその結果に対する考察について記述している。水酸化物溶融塩 (KOH と NaOH の混合溶融塩) を用いてアルゴン気流下で 350°C という低温で合成を行ったところ、 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ のバルク試料の合成に世界で初めて成功した。最近、 $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_4$ 薄膜 (RE : 希土類元素) において超伝導が発現することが内藤らによって報告されていることから、 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ においても超伝導が発現が期待されたが、それには至っていない。この原因は、合成した $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ がバルク試料であるために不純物酸素の除去が難しいためと結論している。

第 5 章は、総括で本論文の結論を述べている。本論文で合成に成功した $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ と $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ に共通する点は、低温で存在する特異な結晶構造にある。本論文で合成を行った温度領域 ($270\text{--}400^\circ\text{C}$) では、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ の場合には Ba-O 面よりも Bi-O 面の方が大きいミスマッチが存在し、 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ の場合にはブロック層よりも CuO_2 面の方が大きいミスマッチが存在している。この大きなミスマッチを解消するために、高温では得ることができない物質が合成できたと結論している。

第 6 章は、今後の課題である。本研究の結論を基に得られた課題について述べている。

以上、要するに本論文は、水酸化物溶融塩を用いた低温合成により新超伝導物質の探索を行った結果、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Cs}_x\text{K}_y\text{BiO}_3$ と $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ の合成に世界で初めて成功し、この手法が物質探索の手法として有効であることを証明したものであり、低温合成法を用いた物質探索の先駆的な研究と位置づけることができる。水酸化物溶融塩を用いたソフト化学的低温合成法は、超伝導物質の探索に限らず、低温で特異な結晶構造を持つ物質の探索に応用をすることが可能であると考えられ、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。